

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-298003
 (43)Date of publication of application : 10.12.1990

09 | 98639D

(51)Int.CI.

H01F 1/053
 C21D 6/00
 C22C 38/00
 H01F 41/02

(21)Application number : 01-119644

(71)Applicant : FUJI ELELCTROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.05.1989

(72)Inventor : KIYOMIYA TERUO
 YUKIMURA HARUHIRO
 MATSUI KAZUO

(54) MANUFACTURE OF RARE-EARTH PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a permanent magnet which displays a high coercive force and a high energy product by a method wherein an R-Fe(Co)-B-based molten metal containing a specific amount of titanium is quenched and solidified and it is heat-treated in two stages.

CONSTITUTION: An alloy which is expressed by a general formula of $R_x(Fe_{1-w}Co_w)^{1-x-y}$ -
~~z~~ByTiz (where R represents one or two or more kinds of rare- earth elements including Y) and
 whose compositions are $6 \cdot x \cdot 16$, $2 \cdot y \cdot 25$, $0 \cdot z \cdot 12$ and $0 \cdot w \cdot 1.0$ is melted by using an arc; it is sprayed onto the surface of a turning roll through a quartz nozzle and is cooled at high speed; an amorphous or fine crystalline thin belt is obtained. A first-stage heat treatment is executed isothermally at 300 to 800° C; then, a second-stage heat treatment is executed at 600 to 1000° C and isothermally at a temperature higher than that at the first-stage heat treatment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

By 2-25
 Rx 6-116
 Tiz 0-12

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

Sinter thickness
 Sinter particle size
 Sinter grain size

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

④日本国特許庁(JP) ⑪特許出願公開
 ②公開特許公報(A) 平2-298003

⑤Int.Cl.⁵
 H 01 F 1/053
 C 21 D 6/00
 C 22 C 38/00
 H 01 F 41/02

識別記号 303 認定番号 B 7518-4K
 D 7047-4K
 G 8219-5E
 7303-5E H 01 F 1/04 H

⑥公開 平成2年(1990)12月10日
 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑦発明の名称 希土類永久磁石の製造方法

⑧特 願 平1-119644
 ⑨出 願 平1(1989)5月12日

⑩発明者 清宮 照夫 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内
 ⑪発明者 幸村 治洋 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内
 ⑫発明者 松井 一雄 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内
 ⑬出願人 富士電気化学株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
 ⑭代理人 弁理士 茂見 究

明細書

1. 発明の名称

希土類永久磁石の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. R_x-Fe_y-C_z-B_w系 T1. (但し、RはYを包含する希土類元素の1種または2種以上)なる一般式で表され、 $6 \leq x \leq 16$, $2 \leq y \leq 25$, $0 < z \leq 12$ である液体急冷合金を用い、第1段目の熱処理を300~800℃で等温で行い、次いで第2段目の熱処理を600~1000℃で且つ第1段目より高い温度で等温で行うことを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

2. R_x(Fe_y-C_z)系-B_w系 T1. (但し、RはYを包含する希土類元素の1種または2種以上)なる一般式で表され、 $6 \leq x \leq 16$, $2 \leq y \leq 25$, $0 < z \leq 12$, $0 < w < 1$ である液体急冷合金を用い、第1段目の熱処理を300~800℃で等温で行い、次いで第2段目の熱処理を600~1000℃で等温で行うことを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

て且つ第1段目より高い温度で等温で行うことと特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

3. R_x-C_z-B_w系 T1. (但し、RはYを包含する希土類元素の1種または2種以上)なる一般式で表され、 $6 \leq x \leq 16$, $2 \leq y \leq 25$, $0 < z \leq 12$ である液体急冷合金を用い、第1段目の熱処理を300~800℃で等温で行い、次いで第2段目の熱処理を600~1000℃で且つ第1段目より高い温度で等温で行うことを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は希土類-鉄(コバルト)-ホウ素系(以下、「R-Fe(Co)-B系」という)永久磁石に関し、更に詳しくは、チタンを含有するR-Fe(Co)-B系溶融合金を液体急冷凝固させ、それを2段熱処理することによって、希土類含有量の少ない組成でも高保磁力、高エネルギー積を呈する希土類永久磁石を製造

する方法に関するものである。

[従来の技術]

R - Fe - B 系永久磁石の製法には、粉末冶金的手法により作製する焼結法、誘導合金を熱間加工後に熱処理して作製する铸造法、溶融状態から急冷して極めて緻密な構造をもつよう固化する急冷法がある。

これらの中で急冷法では、溶解→高速急冷→粗粉碎→(冷間プレス) (温間プレス) →磁石という工程で行われ、他の方法に比べて工程が簡素化される利点があり、様々な研究が進められている。

[発明が解決しようとする課題]

急冷法により得られる永久磁石も基本的には R_xFe_yB 化合物を主相とする。0.01 ~ 1 メル程度の R_xFe_yB 細かい粒子をアモルファス相が取り囲んだ極めて緻密な組織により、磁石のビン止めが保磁力を決定するピンニング型磁石となっている。

保磁力発生機構が焼結磁石や铸造磁石とは異

ても高保磁力、高エネルギー積を示す永久磁石を製造しうる方法を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明は、R_x(Fe_y, Co_w)_{1-x-y-w}B_zT₁ (但し、R は Y を含むする希土類元素の 1 種または 2 種以上) なる一般式で表され、 $6 \leq x \leq 1.6$, $2 \leq y \leq 2.5$, $0 < z \leq 1.2$, $0 \leq w \leq 1.0$ である液体急冷合金を使用する。そして第 1 段目の熱処理を 300 ~ 800 °C で等温で行い、次いで第 2 段目の熱処理を 600 ~ 1000 °C で且つ第 1 段目より高い温度で等温で行う。このように本発明の特徴は、特に T₁ (チタン) を過量添加した組成の材料を液体急冷する点、及び液体急冷した合金について特定の 2 段階の熱処理を行う点である。

液体急冷法には種々の形式があり、その特徴を利用して任意の手法を採用してよい。特に、遠心法、単ロール法、双ロール法は薄帯を連続的に大量に作製でき、工業生産に適している。上記の方法は、いずれも電気炉あるいは高周波

なるにもかかわらず、実用化されている急冷磁石の希土類含有量は R = 1.3 % であり、若干主相のそれよりも多くなっている。R の含有量が 1.2 % 未満になると保磁力 I_{Hc} が急激に劣化する。特開昭 59-64739 には、R = 1.0 % になると I_{Hc} は 6 kOe 以下になることが示されている。(なお本明細書で「%」は全て「原子%」を意味している)

焼結法、铸造法、急冷法を問わず、いずれの方法においても、従来の R - Fe - B 系永久磁石合金では、希土類元素の含有量が 1.2 % 未満では保磁力 I_{Hc} が急激に低下する現象がみられる。

また磁石特性を改善するため R - Fe - B 系に種々の添加物を加えることが試みられており、例えば特開昭 63-190138 には Ti を過量添加すると保磁力の温度特性を向上させうることが記載されている。

本発明の目的は、希土類元素の含有量が少ない (1.2 % 未満) 組成領域であっても、等方性

炉により合金を溶解し、その溶融合金をガス圧によりルツボ先端のノズルから噴出させ、回転する冷却用回転体の表面上で接触凝固させるものである。量産性の面から、本発明の場合には単ロール法、即ち 1 個の回転するロールの周面上に溶融合金を噴出する方法が最も適当である。勿論、その他の方法でもよい。

本発明における各成分の限定理由は以下の通りである。これらは実施例に記載したような多くの実験結果から求められた。R の量 x は、6 % 未満では I_{Hc} が 5 kOe 未満となり、1.6 % を超えると最大エネルギー積 (BH)_{max} が 5 MGOe となり、いずれも実用上好ましくない。B の量 z は 2 % 未満では I_{Hc} が 5 kOe 未満と小さく、2.5 % を超えると (BH)_{max} が低下する。I_{Hc} 増加のために Ti を添加することが必要で、その量 z は 0.1 % 以上、1 % 以上で効果は顕著となる。しかしそが 1.2 % を超えると Br, I_{Hc} 共に低下する。

また Fe を Co で置換することでキュリー温

度が改良され温度特性が向上する。その置換量 w はその全量にわたって高保磁力を得られる。 $w = 1$ 、即ち Fe を全て Co で置換しても 8 % 以上の保磁力を有する磁石が得られる。

更に B の一部を C, P, Si, Al 等により置換することも可能であり、製造性の改善、低価格化が可能となる。

【作用】

溶融合金を直接急冷凝固すると、急冷後の組織は、合金組成や急冷条件により異なるが、一般的にアモルファスあるいは微結晶又はその混合組織となる。これを熱処理することにより、その微結晶又はアモルファスと微結晶からなる組織およびサイズを更にコントロールでき、0.01 ~ 1 μm 程度の R, Fe, B 微細粒子をアモルファス相が取り囲んだ永久磁石にとって非常に好ましい組織が得られる。

急冷法で得られる R - Fe (Co) - B 系材料について種々の添加元素の影響を検討すると、特に Ti を添加した場合、R 含有量が少ない組

(構) 成分で特に有効である。R 含有量が多い (1.6 % を超える) 成分では効果は見られない。

【実施例 1】

Nd, Fe, B, Ti, (6 ≤ x ≤ 20) なる組成を有する合金をアーチ溶解した。この溶融合金を、2.0 m/s で回転するロール表面に内径 0.7 mm の石英ノズルを通してアルゴンガス圧 1 kg/cm² で射出して高速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる薄帯を得た。

この薄帯を、真空中 300 ~ 1000 °C の温度範囲で 1 段の熱処理を施した。第 1 図に各条件で得られた最高の保磁力 I_{Hc} 及び残留磁束密度 B_r を示す。また比較例として Ti を添加していない組成 (Nd, Fe, B, ; 6 ≤ x ≤ 20) について、同様の処理を行い、各条件で得られた最高の保磁力もあわせて示す。なお磁気特性は全て磁石粉体をカプセルに充填し、VSM で測定した。

第 1 図から Ti の添加により Nd 含有量の少ない (1.2 % 未満) 組成でも 5 kOe 以上の高

成 (1.2 % 未満) でも高保磁力を示し、実用に適した高性能磁石を製作できることが判った。また R 含有量が 1.2 % 以上の場合でも Ti の添加により保磁力を改良できた。

しかし Ti の添加は保磁力の向上に寄与するものの、ヒステリシスループの角型性が悪いため最大エネルギー積 (BH)_m が低い。そこで本発明では液体急冷法によって急冷凝固した材料について、不活性雰囲気または真空中において 2 段階の熱処理を行う。第 1 段目は 300 ~ 800 °C での等温処理、第 2 段目は 600 ~ 1000 °C で且つ第 1 段目よりも高い温度での等温処理である。この 2 段階の熱処理によって (BH)_m は向上する。第 1 段目の熱処理では主相を核発生させる (核の数をコントロールする)。また第 2 段目の熱処理では主相を成長させる (サイズをコントロールする)。このように 2 段熱処理を行うことにより、主相の数とサイズとが磁気特性上、最適なものになる。この熱処理効果は、R 含有量の少ない (1.2 % 未

保磁力が得られ、また Nd 含有量の多い (1.2 % 以上) 組成でも保磁力が向上することが判る。

次に上記の液体急冷法で得た薄帯について、真空中で、通常の 1 段熱処理を施した場合と、本発明の 2 段熱処理を施した場合の (BH)_m の比較結果を第 2 図に示す。熱処理パターンは次の通りである。

- ・ 1 段熱処理パターン … 700 °C × 1 時間
- ・ 2 段熱処理パターン (本発明)

第 1 段目 … 500 °C × 1 時間

第 2 段目 … 700 °C × 1 時間

2 段熱処理パターンの効果は Nd 含有量が 1.2 % 未満の場合に特に有効であり、1.6 % を超えると効果はなくなる。

【実施例 2】

Nd, Fe, B, Ti, (2.5 ≤ x ≤ 25) なる組成を有する液体急冷合金を実施例 1 と同様の手順で製作し、真空中 300 ~ 1000 °C の温度範囲で 1 段の熱処理を施した。得られた材料の B_r , I_{Hc} 特性を第 3 図に示す。同図

から、 $2 \leq y \leq 2.5$ において高磁気特性が得られることが判る。

次に液体急冷法で得た上記組成の薄帯について、真空中で、通常の1段熱処理を施した場合と、本発明の2段熱処理を施した場合の(BH)_{max}の比較結果を第4図に示す。熱処理パターンは次の通りである。

・1段熱処理パターン… $650^{\circ}\text{C} \times 1\text{時間}$

・2段熱処理パターン(本発明)

第1段目… $400^{\circ}\text{C} \times 1\text{時間}$

第2段目… $650^{\circ}\text{C} \times 1\text{時間}$

2段熱処理によって角型性が改善され、(BH)_{max}が向上する。

[実施例3]

$\text{Nd}_{1-x}\text{Fe}_{2x-y}\text{B}_z\text{Tl}_5$ ($0 \leq x \leq 1.2$)なる組成を有する液体急冷合金を実施例1と同様の手順で作製し、真空中 $300 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で1段の熱処理を施した。得られた材料のBr、IHc特性を第5図に示す。同図より、 $0 \leq x \leq 1.2$ において高磁気特性が得ら

れることが判る。

次に液体急冷法で得た上記組成の薄帯について、真空中で、通常の1段熱処理を施した場合と、本発明の2段熱処理を施した場合の(BH)_{max}の比較結果を第6図に示す。熱処理パターンは次の通りである。

・1段熱処理パターン… $750^{\circ}\text{C} \times 1\text{時間}$

・2段熱処理パターン(本発明)

第1段目… $600^{\circ}\text{C} \times 1\text{時間}$

第2段目… $750^{\circ}\text{C} \times 1\text{時間}$

2段熱処理により(BH)_{max}が向上する。

[実施例4]

$\text{Nd}_{1-x}\text{Fe}_{2x-y}\text{B}_z\text{Tl}_5$ ($0 \leq x \leq 1$)なる組成を有する液体急冷合金を実施例1と同様の手順で作製し、真空中 $300 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で1段の熱処理を施した。得られた材料のBr、IHc特性を第7図に示す。同図より、 $0 \leq x \leq 1$ の全域にわたって高磁気特性が得られることが判る。

次に液体急冷法で得た上記組成の薄帯につい

て、真空中で、通常の1段熱処理を施した場合と、本発明の2段熱処理を施した場合の(BH)_{max}の比較結果を第8図に示す。熱処理パターンは次の通りである。

・1段熱処理パターン… $800^{\circ}\text{C} \times 1\text{時間}$

・2段熱処理パターン(本発明)

第1段目… $550^{\circ}\text{C} \times 1\text{時間}$

第2段目… $800^{\circ}\text{C} \times 1\text{時間}$

本発明の2段熱処理を施すことによりヒステリシスループの角型性が改善され(BH)_{max}が向上する。

[実施例5]

種々の希土類元素について、実施例1と同様の処理を行った結果を第1表に示す。但し、真空中 $300 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で1段の熱処理を施した。

第1表より、種々の希土類元素において、その含有量の低い(10%以下)組成でもTi添加により十分高い保磁力が得られることが判る。

第1表

No.	組成	IHc(kOe)
1	$\text{Pr}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{B}_{12}\text{Tl}_5$	15.6
2	$\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{2x}\text{B}_{12}\text{Tl}_5$	16.6
3	$\text{Nd}_x\text{Ce}_{2-x}\text{Fe}_{2x}\text{B}_{12}\text{Tl}_5$	14.1
4	$\text{Nd}_x\text{Pr}_x\text{Y}_z\text{Fe}_{2x}\text{B}_{12}\text{Tl}_5$	15.0
5	$\text{Nd}_x\text{Gd}_z\text{Fe}_{2x}\text{B}_{12}\text{Tl}_5$	11.0
6	$\text{Nd}_x\text{Tb}_z\text{Fe}_{2x}\text{B}_{12}\text{Tl}_5$	17.5
7	$\text{Nd}_x\text{Dy}_z\text{Fe}_{2x}\text{B}_{12}\text{Tl}_5$	18.3
8	$\text{Nd}_x\text{Pr}_x\text{Fe}_{2x}\text{Co}_{20}\text{B}_{12}\text{Tl}_5$	13.5
9	$\text{Nd}_x\text{Dy}_z\text{Fe}_{2x}\text{Co}_{20}\text{B}_{12}\text{Tl}_5$	11.8
10	$\text{Nd}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{B}_{12}$ (比較例)	3.1

次に液体急冷法で得た上記組成の薄帯について、真空中で、通常の1段熱処理を施した場合と、本発明の2段熱処理を施した場合の(BH)_{max}の比較結果を第2表に示す。熱処理パターンは次の通りである。

・1段熱処理パターン… $750^{\circ}\text{C} \times 1\text{時間}$

・2段熱処理パターン(本発明)

第1段目…600°C × 1時間

第2段目…750°C × 1時間

第2表

No.	組成	(BH) _{max} (MGOe)	
		1段熱処理	2段熱処理
1	Pr _{1-x} Fe _x B ₁₂ Ti ₅	7.6	9.5
2	Nd _x Pr _{1-x} Fe _{7-x} B ₁₂ Ti ₅	8.1	11.1
3	Nd _x Co _y Fe _{7-x} B ₁₂ Ti ₅	7.5	8.8
4	Nd _x Pr _{1-y} Y _y Fe _{7-x} B ₁₂ Ti ₅	8.0	9.8
5	Nd _x Gd _y Fe _{7-x} B ₁₂ Ti ₅	7.3	8.4
6	Nd _x Tb _y Fe _{7-x} B ₁₂ Ti ₅	6.6	7.9
7	Nd _x Dy _y Fe _{7-x} B ₁₂ Ti ₅	6.7	7.9
8	Nd _x Pr _{1-x} Fe _{7-x} Co ₂ B ₁₂ Ti ₅	8.5	12.0
9	Nd _x Dy _y Fe _{7-x} Co ₂ B ₁₂ Ti ₅	7.1	8.4
10	Nd _{1-x} Fe _x B ₁₂ (比較例)	1.8	1.9

2段熱処理を施すことにより(BH)_{max}が向上する。なお比較例から判るように、Tiが添加されていない組成では、2段熱処理を行っても(BH)_{max}の向上は見られない。

とBr特性を示すグラフ、第6図はその熱処理条件の違いによる(BH)_{max}特性を示すグラフである。

第7図はNd_{1-x}(Fe_{1-x}Co_x)_{7-x}B₁₂Ti₅のiHcとBr特性を示すグラフ、第8図はその熱処理条件の違いによる(BH)_{max}特性を示すグラフである。

特許出願人 富士電気化学株式会社

代理人 茂見種

【発明の効果】

本発明は上記のようにR-F₆(Co)-B系組成にTi元素を適量添加したから、それによって希土類元素Rの含有量が少ない(1.2%未満の)領域でも、希土類元素の多い場合と遜色ない高い保磁力iHcが得られ、低コスト化を図ることができる。そして本発明では、このような材料について特定の2段熱処理を施しているため、最大エネルギー積(BH)_{max}が向上し、実用上すぐれた永久磁石が得られる。

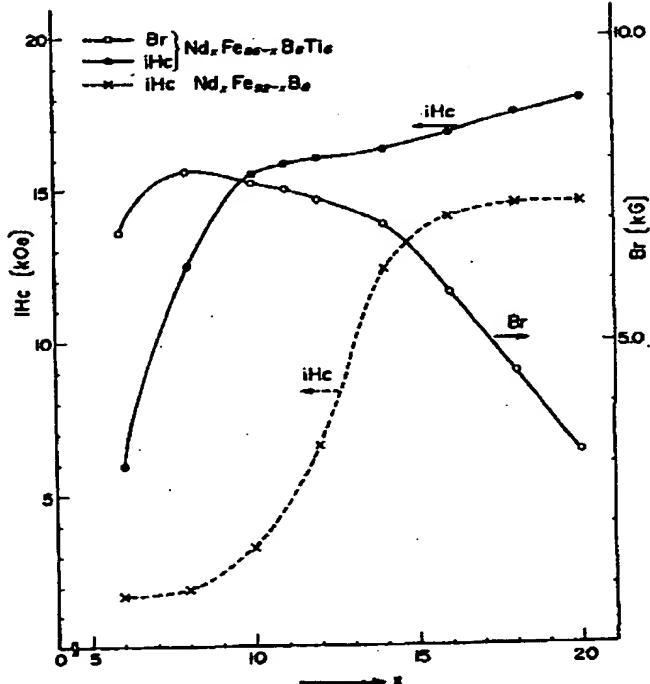
4. 図面の簡単な説明

第1図はNd_xFe_{7-x}B₁₂Ti₅のiHcとBr特性を示すグラフ、第2図はその熱処理条件の違いによる(BH)_{max}特性を示すグラフである。

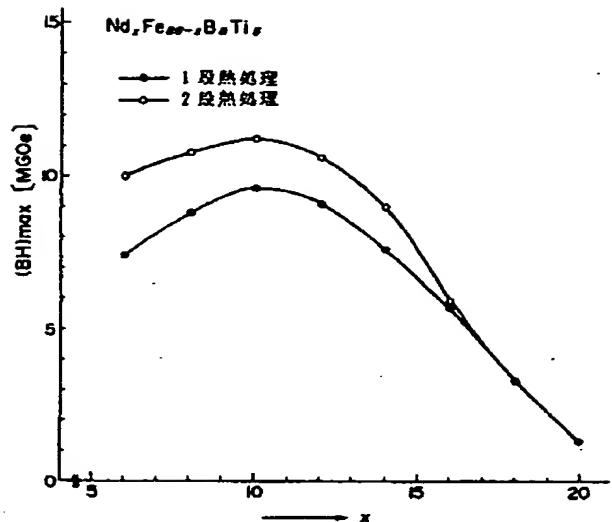
第3図はNd_{1-x}Fe_xB₁₂Ti₅のiHcとBr特性を示すグラフ、第4図はその熱処理条件の違いによる(BH)_{max}特性を示すグラフである。

第5図はNd_{1-x}Fe_xB₁₂Ti₅のiHc

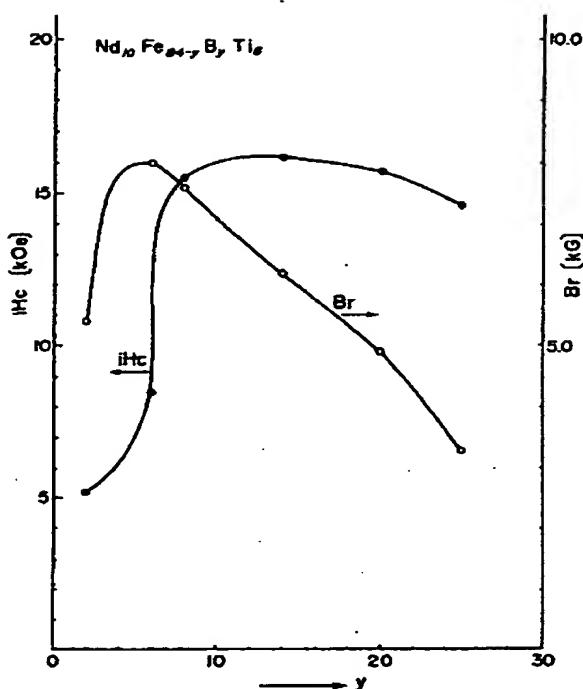
第1図



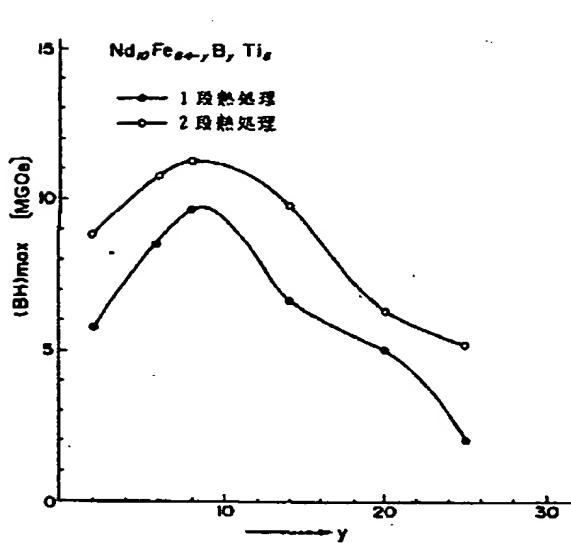
第2図



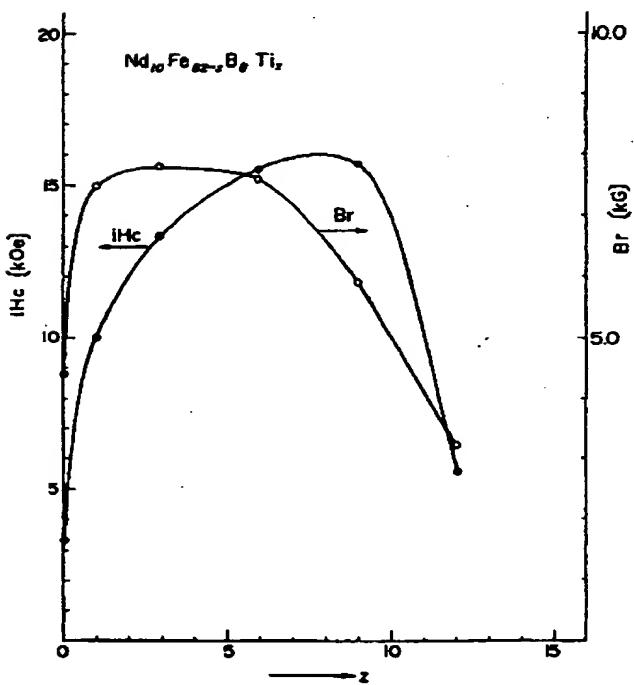
第3図



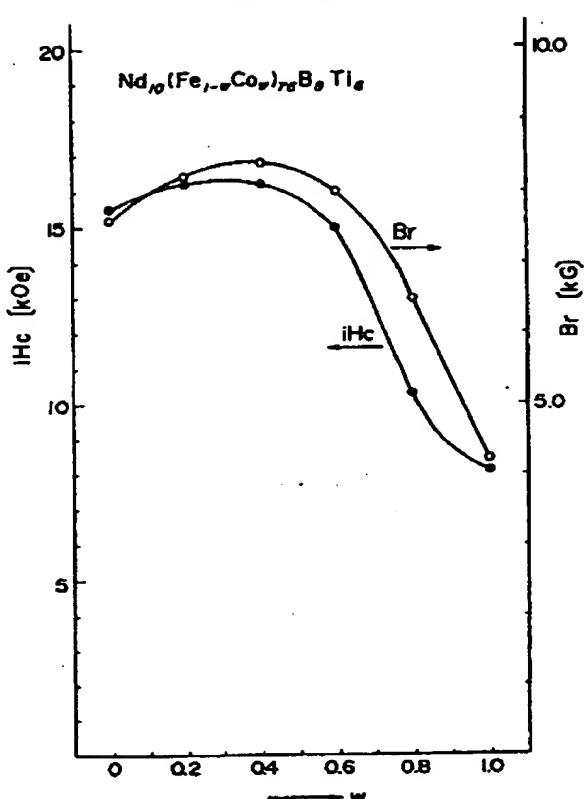
第4図



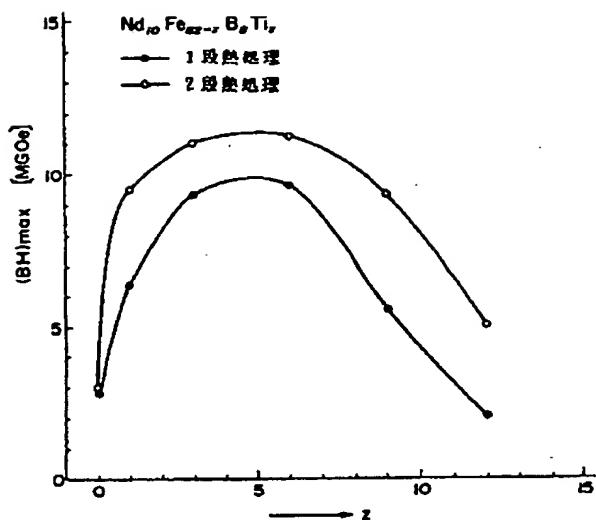
第5図



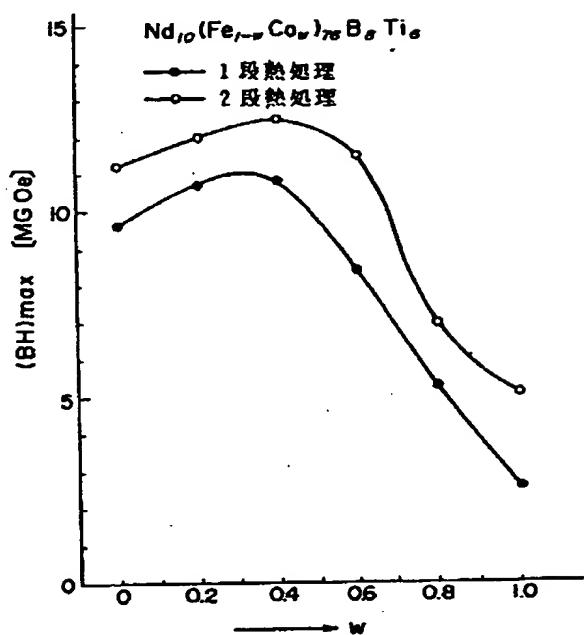
第7図



第6図



第8図



THIS PAGE BLANK (USPTO)